

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-220134

(43)Date of publication of application : 11.08.1992

(51)Int.Cl.

B22C 1/00

(21)Application number : 02-338795

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB
INC
TOYOTA AUTOM LOOM WORKS LTD

(22)Date of filing : 30.11.1990

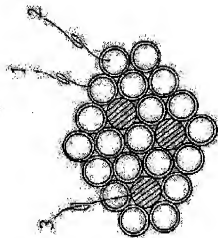
(72)Inventor : OISHI YOSHIHIRO
TAKADA YASUO
YAMAMOTO ATSUSHI
HIRANO HARUYOSHI

(54) DESMOKED MOLD MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the generating quantity of smoke and stimulative gas and to obtain the required mold strength by, further, mixing the inorganic water holding material of the special property in the general composing materials as the mold material for using in the shell mold method.

CONSTITUTION: The mold material coated with the thermal setting resin 1 on the base material 2 of mold material is mixed with the inorganic water holding material 3 which has fine holes structure, has the water absorbing and desorbing capability if it is 100-250° C and whose water content capability is over than 15% by weight. The mixing volume of the inorganic water holding material is made to 1.5-4.5% by volume. As a result, in the heating time for manufacturing the mold, the smoking of the calcium stearate, etc., caused by the lubricant of is decomposed to gas of smaller molecular weight with the held water discharged from the inorganic water holding agent 3, and so the generation of smoke and stimulative gas is reduced.



⑤ Int. Cl.⁵

B 22 C 1/00

識別記号

G

庁内整理番号

8315-4E

⑥ 公開 平成4年(1992)8月11日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全15頁)

④ 発明の名称 脱煙鋳型材

④ 特 願 平2-338795

④ 出 願 平2(1990)11月30日

④ 発 明 者 大 石 芳 宏 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
④ 発 明 者 高 田 保 夫 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
④ 発 明 者 山 本 淳 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機製作所内
④ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長瀬字横道41番地の1
④ 出 願 人 株式会社豊田自動織機製作所 愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

脱煙鋳型材

2. 特許請求の範囲

(1) 鋳型材基材に熱硬化性樹脂等を被覆した鋳型材と、細孔構造を有し100～250℃においても水分の吸着能力を有するとともに含水能力が15重量%以上の無機保水材とからなり、該無機保水材の混合量が前記鋳型材基材の1.5～4.5体積%であることを特徴とする脱煙鋳型材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、鋳鋼、鋳鉄、アルミニウム等の金属の鑄造に用いられる鑄造用鋳型の主型および中子を製造する際に用いるシェル鋳型材料に関する。さらに詳しくは、鋳型の製造時の加熱により発生

する煙、および刺激臭、異臭、有毒性のガス(以下、刺激性ガスという)の発生量が少ない脱煙鋳型材に関するものである。

(従来技術およびその問題点)

従来より、鑄造用鋳型の主型および中子(以下、単に鋳型とする)の製造方法として、フェノール樹脂等の合成樹脂が熱によって硬化する性質を鋳型の硬化に利用したシェルモールド法が多く採用されている。この方法により製造された鋳型を用いて鑄造することにより、極めて寸法精度の高い美麗な鋳肌を持った鋳物が製造できる。このシェルモールド法に用いられる鋳型材料としては、珪砂等の鋳型材基材にフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、硬化材、潤滑材を順に被覆した樹脂被覆鋳物砂(レジンコートサンド:RCS)が一般的に使用に供され、必要に応じて硬化促進剤やその他の添加剤を前記樹脂被覆鋳物砂の被覆層中に含有させ、または樹脂被覆鋳物砂に添加・混合して使用されている。

しかし、この樹脂被覆鋳物砂を原料として鋳型

を製造する場合、加熱金型内にこの鑄型材料を封入し焼成・固結するため、例えば成形工程等の加熱の際、加熱金型を開放したときや鑄型を取り出し搬出する際に、煙やホルムアルデヒド、フェノール、アンモニア等の強い刺激性ガスが発生し、作業環境を著しく悪化させている。また、最近、鑄型の製造において大量生産をする場合、空気を圧縮してRCSを成形金型へ吹き込むブロー法が用いられている。この方法では、成形金型への充填性を上げるため潤滑剤として主にステアリン酸カルシウムが用いられ、鑄型を作製するときに該ステアリン酸カルシウムが分解し、煙を多量に発生するという問題があった。

このように、従来のシェル鑄型材料は、鑄型製造用機械の周囲に発煙用ダクトを取付けにくい型の製造工程において発生する煙および刺激性ガスが鑄工場内の作業環境を悪化させる原因になっており、これらの低減のためには莫大な設備費用を必要とし、しかも必ずしも十分な対策とはいえず、根本的な対策が強く切望されていた。

解決すべく鋭意研究し、各種の系統の実験を行った結果、本発明を成すに至ったものである。

(発明の目的)

本発明の目的は、鑄造用鑄型の製造を行うときに煙および刺激性ガスの発生量が少なく、かつ必要強度が得られる脱煙鑄型材を提供するにある。

すなわち、従来技術のシェルモールド法に用いられる鑄型材料は、珪砂等の鑄型材基材に熱硬化性樹脂等を被覆した樹脂被覆鑄物砂と、さらに必要に応じて該被覆層中に含有または該樹脂被覆鑄物砂に添加・混合された硬化促進剤やその他の添加剤とからなる。また、この樹脂被覆鑄物砂に多孔性物質を混合した鑄型材料は、刺激性ガスの低減効果はあるものの、該効果を高めるために多孔性物質の混合量を増加させると、該材料により作製される型の強度が低下してしまい、鑄造中に型が崩壊してしまうという問題があった。

本発明者らは、鑄型製造時における煙や他の刺激性ガスの発生メカニズムを解明すべく各種の系統の実験や研究を行った。その結果、鑄型製造時

これらの不具合を解決する方法として、熱硬化性樹脂を被覆した鑄物砂に活性炭や活性アルミナ等の細孔を多数有した比表面積が500m²/g以上の多孔性物質を混合した鑄型材料(特開昭63-80042号公報)が提案されている。これより、該材料を用いて鑄造用鑄型を成形する場合や、該鑄型を用いて鑄造を行った場合の蒸気の際に発生する刺激性ガスの発生量を吸着および結露作用により低減することができたとされている。

しかしながら、この鑄型材料では、煙および刺激性ガスを完全に除去するためには前記多孔性物質の混合量を多くする必要があり、それに伴って鑄型の強度が大きく低下し、鑄造工程において鑄型割れが発生するという問題点を有している。さらに、前記の多孔性物質を多く混合した鑄型材料を再利用した場合、再生処理工程を経た後でも珪砂等の鑄型基材の中に活性炭等炭化物を除く前記多孔性物質が残り、型として使用できない。鑄型強度が低下するという問題をはきいていた。

そこで、本発明者等は、これら従来の問題点を

に発生する煙には、熱硬化性樹脂の硬化反応によって発生する煙と潤滑剤として使用しているステアリン酸カルシウムの分解により発生する煙の二つがあり、両者が同時に発生すると煙の発生量が極めて増大していることが分かった。

そこで、熱硬化性樹脂の硬化反応によって発生する煙は、該反応中に樹脂中成分量の減少および硬化剤に対する樹脂の割合の減少により硬化反応が促進され、未反応ガスの発生が低減すること、およびステアリン酸カルシウム等の潤滑剤に起因する煙は水あるいは水蒸気によりより小さな分子量のガスに分解されることに着目した。

そして、適度な含水能力を有し鑄型製造の加熱時に適量の保有水を放出して未反応ガス等の分解を促進するとともに、流動状態の樹脂成分を吸収可能な細孔を有する無機系水付を、樹脂被覆鑄物砂に適量混合して鑄型材料とすることにより、前記問題点を解決するに至った。

(第1発明の説明)

発明の構成

本発明の脱揮鑄型材は、鑄型材基材に熱硬化性樹脂等を被覆した鑄型材と、細孔構造を有し100～250℃においても水分の吸着能力を有するとともに含水能力が15重量%以上の無機保水材とからなり、該無機保水材の混合量が前記鑄型材の1.5～4.5体積%であることを特徴とする。

発明の作用および効果

本発明の脱揮鑄型材は、鑄造用鑄型を製造するときに煙、および刺激臭、臭気、有毒性ガス等の刺激性ガスの発生量が少なく、かつ必要強度が得られる。

本発明の脱揮鑄型材が、上述のごとき優れた効果を発揮するメカニズムについては、未だ必ずしも十分に明らかではないが、以下のように考えられる。

すなわち、本発明では、シェルモールド法に用いる鑄型材料として、一般的に使用に供されている構成材料に、さらに特殊な性質を有する無機保水材を混合してなる。この無機保水材は、細孔構

造を有し100～250℃においても水分の吸着能力を有するとともに含水能力が15重量%以上の無機保水材である。これより、鑄型の製造時等の加熱時に、ステアリン酸カルシウム等の潤滑剤に起因する煙は、該無機保水材から放出される保水によってより小さな分子量のガスに分解され、煙やその他の刺激性ガスの発生が低減するものと思われる。また、フェノール樹脂等の樹脂の硬化反応において、水または水蒸気により硬化剤であるヘキサメチレンテトラミン等の分解が促進されるとともに、水を供給する保水材の細孔の中に樹脂の主成分であるフェノールリン等が吸収され、樹脂中成分の変化および樹脂と硬化剤の割合の変化により硬化反応が促進され、未反応ガスの発生が低減するものと考えられる。

(第2発明の説明)

以下に、前記第1発明をさらに具体的にした第2発明を説明する。

本発明において用いられる熱硬化性樹脂等を鑄型材基材に被覆した鑄型材、すなわち樹脂被覆鑄

物砂は、該材料の鑄型材基材（鑄物砂）の表面に、粘結材としての熱硬化性樹脂を被覆してなるもので、さらに必要に応じて樹脂の硬化促進を目的としてヘキサメチレンテトラミン等の硬化材や鑄型材料作製工程における鑄物砂の粒間士の固結防止や流動性を良くして充填密度を大きくすることを目的としてステアリン酸カルシウム等の潤滑剤等の添加剤を添加してなる。

ここで、鑄型材基材は、シェル鑄型の基材をなす耐火性の砂状物質であり、具体的には珪砂、ジルコン砂、クロマイト砂、オリビン砂、海砂、川砂、岩石を破砕して作った砂等があり、それら一種類または二種類以上の混合物を用いる。この鑄物砂は、流動性、充填性、じん性、熱膨張性、凝固速度等を考慮して適宜な形状、大きさ、種類のものを選択する。この鑄物砂の粒形は、丸形または多角形等の球形様のものであることが好ましい。それは、この場合には、砂の流動性がよく、比較的少量の樹脂で高い型強度が得られ易く、また、鑄型の通気性を良好ならしめるからである。

また、熱硬化性樹脂は、シェル鑄型材料の基材としての鑄物砂及び無機保水材を相互に結合し、所定の鑄型形状に造形する機能を有する粘結材であり、具体的には、フェノール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・フルワール樹脂等のノボラック系フェノール樹脂、等を用いる。

鑄物砂への樹脂の被覆は、ネットコート法、ドライホットコート法、セミホットコート法、コールドコート法、粉末溶剤法等の常法により、必要に応じて適宜添加剤を加え行う。

ここで、樹脂の配合量は、鑄型材基材に対し1～10wt%であることが好ましい。この配合量は、その目的、無機保水材および他の添加剤の添加量、製造条件により異なるが、大略、鑄物砂が珪砂である場合には1～6wt%、ジルコン砂を用いた場合には1～4wt%がよい。また、該鑄型材基材の粒径は、50μm～1mmであることが好ましい。

次に、無機保水材は、鑄型製造時等の加熱時に過量の保水を放出して未反応ガス等の分解を促進するとともに流動状態の樹脂成分を吸収可能な

細孔を有する無機保水材であって、細孔構造を有し100～250℃においても水分の吸脱着能力を有するとともに含水能力が15重量%以上、好ましくは20重量%以上の無機質の保水材である。具体的には、珪沼土、赤玉土、含水珪酸マグネシウム質粘土鉱物、ヤシガラ炭、モミガラくん炭、ゼオライトが挙げられ、これらの一種または二種以上である。また、これ以外でも、上記吸脱着能力及び含水能力を有する物質、すなわち天然の多孔性無機物質や、無機物質または繊維を多く含む有機物質を熱処理した無機多孔質物質、さらには、これらの微粉末を単独または粘土等の無機質系結結材との混合物を固結して用いてもよい。例えば、ヤシガラ炭またはモミガラくん炭とベントナイトとの混合物を用いてもよい。また、これらのものを仮焼したものを用いてもよい。

ここで、珪沼土および赤玉土は、火山灰土が風化した粘土鉱物である。珪沼土は、主成分がアロフェンであり、該アロフェンが変化したハロサイイトが共存したものを用いてもよい。赤玉土は、

特に関東地方の黒ボク土壌の下層土である赤土で、粒子を揃え排水性をよくしたものをいうことが好ましい。なお、この珪沼土または赤玉土は、含水能力が適度であるので、使用済の鋳型材料を再生利用して本発明にかかる鋳型材を構成しても本発明と同様の効果が得られ、鋳型の型強度の低下率を許容範囲内とすることができ、好適な物質である。

含水珪酸マグネシウム質粘土鉱物は、含水珪酸マグネシウム質を主成分とし、直径が0.005～0.6μm程度の繊維からなり、該繊維に平行に約10～8人程度の長方形の断面を持つ細孔(チャンネル)が存在し、表面に反応性に富む水酸基を有する。なお、マグネシウム或いは酸素の一部がアルミニウム、鉄、ニッケル、ナトリウム等に置換されているものでもよい。また、これらのものを、400～800℃の温度範囲内で仮焼したものを用いてもよい。保水材として用いる場合は、細孔が残留する程度に粉砕したものであれば何れの形で用いてもよいが、その大きさが鋳物砂と

同程度の50μm～1mmの範囲であることが好ましい。その中でも、鋳物砂の粒度分布のうち最大量を示す粒度以上の大きさが好ましく、特に149～500μmであることがより好ましい。これは、無機保水材の温度上昇が樹脂被覆鋳物砂の温度上昇と同じにする必要があるからである。また、粒度が小さいと得られる鋳型の強度が低下し、また種低減効果が小さくなる。これらの粉砕は、ジョークラッシャー、ハンマーミル、ローラミル、錠砕造粒機、振動ミル、ピンミル、叩解機等を用い、湿式粉砕または乾式粉砕により行う。

ヤシガラ炭またはモミガラくん炭は、自己粘結性のない材料であるので、粘結性の強いベントナイトと混合した後、適当な粒度にしたものを乾燥して得られたものを用い、強度低下が少なくなるようにする。これらの混合物の場合は、含水能力が適度に調整できるので、使用済の鋳型材料を再生利用しても本発明と同様の効果が得られ、好適な物質である。

無機保水材は、含水能力が20重量%～35重

量%のものを用いることが好ましい。これは、無機保水材へのフェノール樹脂等の樹脂成分の吸収量が一定量となり、無機化をよりよく達成でき、かつ鋳型強度低下を確実に許容範囲内にすることができるためである。また、無機保水材は、焼成時の煙の発生を低減するためには、焼成前に所定の水を保有していることが好ましい。これは、水または水蒸気がステアリン酸カルシウムの分解やヘキサメチレンテトラミンの分解促進に必要なためである。該水の保有量は、無機保水材に対して5重量%～含水能力未満であることが好ましい。該保有量が5重量%未満の場合はステアリン酸カルシウムやヘキサメチレンテトラミンの混合量に対して水分量が不足し煙や刺激性ガスの低減効果が十分みられず、含水能力を越えると保水材表面に水が出て鋳型材料の混合時に樹脂被覆鋳物砂を固結させ、鋳型の強度低下の原因となるので好ましくない。

なお、該無機保水材は、熱硬化性樹脂等を被覆する前の鋳物砂の粒度分布のうち、最大量を示す

粒度より小さい粒度を持つもの、特に145 μ m未満の大きさのものを10重量%以下にした粒度分布を持つ顆粒状物質であることが好ましい。すなわち、硬化反応において塵を無くするためには無機保水材が該樹脂を吸収することが必要であるが、この樹脂吸収のために焼型強度が低下する。従って、小さい粒度のものが多くと樹脂が吸収される点が多く、かつ吸収される量が増加することとなり、焼型の強度低下が大きくなる。これより、小さい粒度のものを少なくすることが好ましい。

本発明の脱塵焼型材は、前記焼型材基材と前記無機保水材とからなる。

ここで、焼型材基材に熱硬化性樹脂等を被覆した焼型材(樹脂被覆焼物砂)と無機保水材との混合割合は、焼型材基材に対して該無機保水材が1.5~4.5体積%である。これは、該混合量が1.5体積%未満の場合には、脱塵焼型の製造を行う場合や焼造時に発生する塵および刺激性ガスの発生量を十分に低減せしめることが難しいからである。また、無機保水材の混合量が4.5体積%を超える

場合には、該材料を用いて製造された焼型の強度が低下し、型強度低下率が20%を超え、焼造作業に必要な型強度が得られないからである。なお、この混合量が、4.0~4.2体積%である場合には、本発明の効果をより一層奏し得るのでより好ましい。

また、本発明の脱塵焼型材は、該材料の優れた性能を損なわない程度に他の添加剤を適宜添加・混合することができる。具体的には、焼型製造工程における樹脂の硬化促進または焼造工程における樹脂の熱分解の促進を目的として酸化亜鉛、酸化鉄、酸化マンガン、酸化チタン等の金属酸化物等が、焼造後の型の腐蝕性を改良するものとして樹脂中にハロゲン系物質等が、焼造時の型張りを防ぐものとして鋼球、ガラス、珪砂等の充填剤が、製品焼肌確保のために石炭粉、ピッチ粉、コークス粉、黒鉛粉末、ギルソナイト等の可燃性揮発物質が、珪砂等焼物砂の表面に均一に樹脂を被覆するためにケロシン等の潤滑剤がある。これらの添加剤は、その目的に応じ、樹脂中に含ませても

よいし、または焼物砂に樹脂を被覆する際に、更には脱塵焼型材を混合調整する際等、適宜の時期に混合する。

本発明の脱塵焼型材の代表的な調整方法を簡単に示すと以下の様である。

まず、常法に従い焼型材基材にフェノール・ホルムアルデヒド樹脂等の樹脂、ヘキサメチレントラミン等の硬化剤、ステアリン酸カルシウム等の潤滑剤を順に被覆して得られた樹脂被覆焼物砂を用える。

次に、細孔構造を有し100~250℃においても水分の吸着能力を有するとともに含水能力が15重量%以上の無機保水材を用意し、所定の水分量となるように調整する。なお、該無機保水材の形状や大きさは、適宜の形状・大きさのものとし、また、この粉砕工程の前または後で400~800℃に仮焼したものをを用いてもよい。

次に、所定の水分を保有する無機保水材を、混合量が前記焼物砂基材の1.5~4.5体積%となるように添加し均一分散する様に混合し、さらに

該混合物に必要な応じて樹脂および適宜添加剤を加え、モルタルミキサー、スピードマラー、スピードミキサー等の攪拌機を用いて均一分散するように混練し、本発明にかかる脱塵焼型材を得る。なお、添加剤の添加時期は、保水材の添加前であってもよい。また、必要な添加剤を、樹脂被覆焼物砂を製する際に、該樹脂に添加して被覆してもよい。

この様にして得た本発明にかかる脱塵焼型材は、概念的に第1図に示す如く、樹脂1を被覆した焼物砂2と、無機保水材3とからなる。

本第2発明の脱塵焼型材は、さらに焼型の成形性が高く、アルミニウム焼物やマグネシウム焼物等の如く比較的焼造温度の低い場合でも焼造後の焼型腐蝕性が十分である。

(第3発明の説明)

第1発明および第2発明の脱塵焼型材を製するの好適な第3発明の脱塵焼型材の製造方法を、以下に説明する。

本第3発明の脱塵焼型材の製造方法は、焼型材

基材（珪物砂）に熱硬化性樹脂等を被覆して珪型材料を製造する方法において、細孔構造を有し100～250℃においても水分の吸脱着能力を有するとともに含水能力が15重量%以上の無機保水材を用意し、該無機保水材の含水量を所定量に調整する工程と、珪型材料製造用容器に潤滑剤等の添加剤の投入直後または該添加剤を投入し樹脂被覆珪物砂を冷却した後に前記含水量を調整した無機保水材を投入し、一定温度以下で混合する工程とを有してなることを特徴とする。

これより、前記第1発明および第2発明の脱型珪型材を容易に製造することができる。

また、添加剤の分解や焼成時に必要な水分を適度に確保することができるとともに、珪物砂中に均一に分散することができる。

さらに、該無機保水材の添加を一定温度以下で行うので、樹脂被覆珪物砂や添加剤等の固結を防止することができる。

【第4発明の説明】

以下に、第3発明の脱型珪型材の製造方法をさ

この場合、無機保水材の添加は、前記冷却工程において、樹脂被覆珪物砂の温度が80℃以下の状態で行うことが望ましい。該温度が80℃を超えた状態で無機保水材を添加すると、無機保水材中の保有水が多量放出され、樹脂被覆珪物砂が固結してしまう虞れがあるからである。なお、この樹脂被覆珪物砂が固結した珪型材料を焼成すると、得られる珪型の型強度が著しく低下し、樹脂被覆珪物砂に水を加えた状態と同様になってしまう。

第2の方法は、珪物砂に熱硬化性樹脂等を被覆して珪型材料を製造する方法において、細孔構造を有し100～250℃においても水分の吸脱着能力を有するとともに含水能力が15重量%以上の無機保水材を用意し、該無機保水材の含水量を10重量%以下に調整する工程と、珪砂等の珪物砂にフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、ヘキサメチレンヘキサミン等の硬化剤、ステアリン酸カルシウム等の潤滑剤などの添加剤を混合して樹脂被覆珪物砂を調整する工程と、該ステアリン酸カルシウム等の添加剤を添加直後に含水量が10重量

らに具体的に第4発明を説明する。

第1の方法は、珪物砂に熱硬化性樹脂等を被覆して珪型材を製造する方法において、細孔構造を有し100～250℃においても水分の吸脱着能力を有するとともに含水能力が15重量%以上の無機保水材を用意し、該保水材の含水量を5重量%～含水能力未満に調整する工程と、珪砂等の珪物砂にフェノール樹脂等の熱硬化性樹脂、ヘキサメチレントラミン等の硬化剤やステアリン酸カルシウム等の潤滑剤などの他添加剤を混合して樹脂被覆珪物砂を調整する工程と、該調整された樹脂被覆珪物砂を冷却するとともに、含水量が5%～含水能力未満に調整された前記無機保水材を添加し混合する工程と、を含んで成る。

これより、樹脂被覆珪物砂と無機保水材の混合状態において、無機保水材はステアリン酸カルシウムやヘキサメチレントラミン等の分解に必要な水分が確保できるとともに、珪物砂中に均一に分散することができる。なお、焼成時の作用については前述した通りである。

%以下に調整された前記無機保水材を添加し前記樹脂被覆珪物砂と混合する工程と、を含んで成る。

これより、樹脂被覆珪物砂に混合した無機保水材は、珪物砂に熱硬化性樹脂と硬化剤を被覆して樹脂被覆珪物砂を調整する際に発生した水分を吸収し、焼成時に必要な含水量を5重量%～含水能力未満を保つことができ、かつ該水分を珪物砂中に均等に分散することができる。

なお、該方法において、無機保水材の保水量が10重量%を超えたものを用いると、温度が高いため無機保水材中の水が放出され、冷却工程に入るところで樹脂被覆珪物砂が固結してしまうので好ましくない。

また、該ステアリン酸カルシウム等の添加剤を添加する前に無機保水材を混合すると、フェノール樹脂等の樹脂成分がまだ流動状態にあるため、該無機保水材がこの樹脂成分を吸収してしまい、望ましくない。

また、これら方法において、無機保水材を十分乾燥させて用いてもよい。なお、この場合は、珪

物砂に熱硬化性樹脂および硬化剤を被覆する際に放出される水分を吸収すること、また保管時の雰囲気より水分を吸収することより、無機保水材として保水水を放出する必要があるときまでに必要量の水分を保有できればよい。

実施例1

先ず、珪砂と珪砂に対し2重量%のフェノール樹脂と、硬化剤として該フェノール樹脂に対し15重量%のヘキサメチレンテトラミンと、潤滑剤として前記珪砂に対して0.1重量%のステアリン酸カルシウムと、水を5、11、21、33、42重量%含有した無機保水材を前記珪砂に対して4体積%添加して珪型材料を作製した。また、該保水材を添加しない比較用珪型材料を作製した。得られた珪型材料および比較用珪型材料の評価するため、焼成時に発生するガス成分をGC-MSクロマトグラフにより分析した。その結果、前者の保水材を添加した珪型材料は、添加しない比較用珪型材料に比べてC、 \sim C₁₈相当の脂肪酸類、アルコール類、ケトン類、アルカン・アルケン類、

アミド類、アミン類が見られず、フェノール樹脂の反応と思われる環化合物(含酸素、含窒素化合物)も半分以下になっていた。特に、水分が21重量%のものは、最も少なく約1/3であった。

これより、ステアリン酸カルシウム等の潤滑剤に起因する煙は、水あるいは水蒸気により、より小さな分子量のガスに分解されるものと考えられる。

一方、ガス検知管による定量分析によりCOやCO₂、アルデヒド類が大きく低下し、逆にヘキサメチレンテトラミン等の硬化剤などの分解で発生すると言われるNH₃がガスと、縮重合反応で主じると言われる水蒸気が増加していることから、フェノール樹脂の硬化反応により発生する煙が消失するのは、水または水蒸気により硬化剤であるヘキサメチレンテトラミンの分解が促進されるときに、水が放出された無機保水材の細孔の中に樹脂の主成分であるフェノールレジンが吸収され、樹脂中成分量の变化および樹脂と硬化剤の割合の変化により硬化反応が促進され、未反応ガスの発

生が低減するものと考えられる。

また、結晶水を持っている水和物や園芸で用いるパーライトやバーミキュライト等の無機保水材を前記無機保水材に代えて珪型材料を作製した場合には、焼成した珪型の強度低下は少ないが、焼成時に発生する煙の量は低減できない。これらは、水放出後に細孔がなかったり含水能力が小さい(5.6~12.8重量%)ことから、添加する無機保水材としては、フェノールレジン等の樹脂を所定量吸収する性質を有するものでなければ、加熱時の煙の発生を低減することができないことが分かる。

また、本発明の無機保水材を用いた珪型材料の性能評価において、昇温条件を実際の使用条件に近い、昇温速度9度/分で示差熱分析を行った。その結果、煙が発生しない珪型材料の無機保水材は、約90~105度で最大の時間当り水分放出量を示し、約120~135度までに保水水分の90%以上を放出する性質を有していた。なお、この性質を有する無機保水材であっても、粒径が

余り小さくなると最大時間当り水分放出量を示す温度、および90%以上の水分を放出する温度は、ともに低温側に移行する。これらのものは焼成時の煙の低減効果が見られず、型強度も大きく低下することが分かった。

一方、水和物や吸湿剤であるシリカゲル等を本発明の無機保水材に代えて作製した比較用珪型材料は、前記無機保水材と同様の含水量や保水水分放出傾向を示すものの一部であるものの、焼成時の煙の低減効果は金金なかった。

以上のことから、焼成過程において、本発明の無機保水材は、約135度までの温度域において保有する水分を放出し該水分がステアリン酸カルシウム等の潤滑剤やヘキサメチレンテトラミン等の硬化剤の分解を促進するとともに、温度上昇とともに無機保水材は近くのフェノールレジン等の樹脂成分を吸収して珪砂等の珪物砂の近傍にある樹脂の硬化を促進することにより、焼成時の煙の発生を著しく低減することができるものと思われる。

実験例2

乾燥した本発明の無機保水材とフェノール樹脂を共存下で昇温した。その結果、該フェノール樹脂は、約110℃で高粘性状態となり無機保水材の固まりを形成し、約130℃で流動状態となり、約140℃～150℃において無機保水材に急激に吸収されることが分かった。

この結果より、樹脂被覆珪物砂の焼成後の強度と無機保水材を混合した珪型材料の焼成後の強度については、以下のように考えられる。すなわち、第2図(a)～第2図(c)を用いて説明すると、造砂等の珪物砂の上にコーティングされたフェノール樹脂と硬化剤(第2図(a)に示す)は、約140℃以上で流動性を増し、第2図(b)に示すように、粒子同士の接点に樹脂が集まり、硬化した樹脂の厚さが厚くなり、焼成珪型はより高い強度が発現するものと思われる。従って、この場合はフェノール樹脂の量を減らし、接点に集まる樹脂量が少なくなると強度が大きく低下するものと思われる。一方、第2図(c)に示すように、多量の無機保水材

を混合した場合、約140℃以上になったときにフェノール樹脂が無機保水材に吸収され、樹脂被覆珪物砂と無機保水材の接点にはフェノール樹脂の硬化体が無い欠陥状態が形成され、型強度が低下するものと思われる。

従って、無機保水材を混合する場合は、混合量が多過ぎると型強度を低下させ、また、該無機保水材の粒径が余り細かくても欠陥部分の数が多くなり型強度を低下させるものと考えられる。

以上の実験1、2の結果より、焼成時の型を無くし、珪型の強度の低下を許容範囲内にするためには、無機保水材が、①必要な水分を有していること、②所定量の水およびフェノール樹脂を吸収する細孔を有していること、③珪物砂の径に対して所定の大きさの径を有するとともに樹脂被覆珪物砂と同程度に温度上昇すること、が必要であることが分かる。

実験例3

樹脂被覆珪物砂と水を共存させた結果、該樹脂被覆珪物砂は玉状に固結した。これより、焼成時

に必要な水分は、単に共存させるのではなく、無機保水材の細孔の中に適量含有させ、樹脂被覆珪物砂に混合するときには表面に水を出さないようにすることが必要であると考えられる。さらに、一般に、悪臭ガス吸着に必要な吸着剤の孔の大きさは、オングストローム(Å)単位の微小なものであることが必要とされている。これに対して、本発明の無機保水材は、毛細管現象により水を吸い込むことができる大きさの孔であればよく、μ単位以上であればよいと考えられる。

(実施例)

以下に、本発明の実施例を説明する。

第1実施例

珪物砂ノボラック系フェノール樹脂と無機保水材を用いて珪型材料を製造した後、該材料を用いて珪型を成形し、珪込みによる性能評価試験を行った。

まず、無機保水材として、粒径が149～297μmの鹿沼土、赤土、セピオライト、及びヤシガラ活性炭またはモミガラくん炭とベントナ

イトの混合物、ヤシガラ活性炭、ゼオライト、モミガラくん炭を用意し、水分を調整して第1表に示す無機保水材を得た(試料番号1～18)。

次に、市販の珪砂(三河珪石粉:粒径6号)と、該珪砂に対し2重量%のノボラック系フェノール樹脂、該樹脂に対して15重量%のヘキサメチレントラミン、珪砂に対して0.1重量%のステアリン酸カルシウムをスピードマラーにより順次混合して樹脂被覆珪物砂を得た。次いで、該樹脂被覆珪物砂を小型モルタルミキサーに入れ、第1表に示す無機保水材を、試料番号1は2.0体積%、試料番号2～18は4.0体積%、第1表に示す条件で添加し、混合して本実施例の脱型珪型材を得た。この保水材の含有率を第1表に合わせた。

次に、この脱型珪型材を、予め250℃に加熱された外径80mm×内径60mm×高さ135mm×底厚さ15mm、抜き勾配が2度のカップ状製品用の鉄製の金型に入れ、該型をシリコンオイルで400℃に2分間加熱・保持した後、炉から取り出し金型をはずして珪型を得た。

第 1 表

試料番号	無機保水材の種類	含水能力 (wt%)	含水量 (wt%)	無機保水材添加時の条件 焼物の温度
1	鹿沼土	27.7	18.6	室温
2	鹿沼土	"	"	室温
3	鹿沼土	"	"	50℃
4	鹿沼土	"	"	70℃
5	鹿沼土	"	"	90℃
6	赤玉土	28.4	14.4	室温
7	赤玉土	"	"	50℃
8	赤玉土	"	"	70℃
9	赤玉土	"	"	80℃
10	セピオライト	45.6	20.0	室温
11	セピオライト	"	"	50℃
12	セピオライト	"	0.3	80℃
13	セピオライト	"	40.0	80℃
14	わが国産性炭+セピオライト(70:30)	24.2	18.8	室温
15	わが国産性炭+セピオライト(70:30)	20.1	12.5	室温
16	わが国産性炭	39.2	21.6	室温
17	ゼオライト	33.1	12.6	室温
18	わが国産性炭	21.1	13.0	室温

第 2 表

試料番号	性能評価試験結果		
	発酵状況	刺激臭	型強度低下率
1	◎	◎	16.0%
2	◎	◎	17.2%
3	◎	◎	17.5%
4	◎	◎	18.0%
5	◎	◎	26.0%
6	◎	◎	17.5%
7	◎	◎	18.5%
8	◎	◎	19.3%
9	◎	◎	20.0%
10	◎	◎	19.0%
11	◎	◎	19.0%
12	△	△	17.0%
13	◎	◎	31.9%
14	◎	◎	14.0%
15	◎	◎	13.5%
16	◎	◎	24.0%
17	◎	◎	28.0%
18	◎	◎	22.0%

これらの焼型の成形性は、試料番号1～4、8～12、14～18は良好であった。しかし、試料番号5、13については、一部樹膠被覆焼物砂が固結してしまった。また、焼型の製造の加熱の際の発酵量の観察および発生臭の官能試験により行った。その結果を、第2表に示す。尚、表中、発酵状況は「◎」は「発酵は認められない」、「△」は「発酵微かに認められる」、「×」は「少量の発酵あり」、「××」は「多量の発酵あり」を示す。

また、表中、刺激臭は「◎」は「刺激臭は認められない」、「△」は「刺激臭微かに感じられる」、「×」は「刺激臭あり」、「××」は「刺激臭が非常に強い」を示す。第2表より明らかな如く、本実施例にかかるものは、水の含有量が少ない試料番号12を除いて何れも発酵が全くみられず、また刺激臭・臭の発生も認められなかった。

次に、型の強度試験を行った。その結果を、第2表に示す。試料番号5および13のように、無機保水材の配合する温度が高かったり、または水

の含有量が多いと得られる焼型の強度が許容範囲を大きくはずれた。また、試料番号16～18の無機保水材としてヤシガラ活性炭、ゼオライト、モミガラくん炭を用いたものは、得られる焼型の強度が許容範囲を少し超えた。

比較のために、上述の樹膠被覆焼物砂のみを用いたもの(試料番号C1)、保水材としてバーライトを用いたもの(試料番号C2)、ベントナイトを用いたもの(試料番号C3)、パーミキュライトを用いたもの(試料番号C4)、添加量が発明の範囲外のセピオライトを用いたもの(試料番号C5、C6)を比較用焼型材料とし、第3表および第4表以外の条件は前記と同様として作製し、これを用いて比較用焼型を作製し、同様の性能評価試験を行った。その結果を、第5表に示す。第5表より明らかな如く、試料番号C1の比較例の場合は、焼型製造時、焼込み後の発酵量がかなり多く、また、刺激臭の発生程度もかなり強いことが分る。一方、試料番号C2ないしC4の場合は、焼型製造時、焼込み後の発酵量や刺激臭の発

第 3 表

試料番号	無機保水材 の種別	含水 能力 (wt%)	含水量 (wt%)	粒 径 (μm)
C 1	—	—	—	—
比 較	C 2 パーライト	5.6	2.5	149-297
	C 3 ベントナイト	10.5	15.0	149-297
例	C 4 パーミキュライト	12.8	2.3	149-297
	C 5 セピオライト	45.6	20.0	149-297
	C 6 セピオライト	"	"	149-297

第 4 表

試料番号	保水材添加時の条件	添加量 (vol%)
C 1	—	—
比 較	C 2 室温	4.0
	C 3 室温	4.0
	C 4 室温	4.0
	C 5 室温	1.0
	C 6 室温	8.0

生の程度は試料番号 C 1 ほどではないが本実施例よりも多い。また、試料番号 C 5 では、焼型製造時、焼込み後の発煙量、および刺激臭の低減効果が十分ではなく、試料番号 C 6 では、型強度が大きく低下していることが分かる。

さらに、上記試料番号 1～4、6～8、10～12 について、焼込後の型材を回収し、再生砂としての評価を実施した。すなわち、前記樹脂被覆砂物砂作製工程において、珪砂の 40% をこの再生砂に置き換え、それ以外は前記と同様にして脱煙珪型材を作製し、これを用いて珪型を作製し、同様に評価試験を行った。その結果、試料番号 1～4 および 6～8 では、珪型の製造時および焼込み時の何れにおいても、煙の発生状況、刺激臭の程度は再生砂を用いないものとほとんど変わらず良好で、型強度の低下の程度も同じ値を示した。これに対し、試料番号 10～12 の場合は、型強度の低下が 50% 以上と著しかった。

第 5 表

試料番号	性能評価試験結果	型強度低下率
C 1	××	××
比 較	C 2	××
	C 3	×
例	C 4	××
	C 5	△
	C 6	◎

第 2 実施例

珪砂と無機保水材とノボラック系フェノール樹脂を用い、第 1 実施例とは無機保水材の投入時期を代えて珪型材料を製造した。

先ず、無機保水材として、粒径が 149～500 μm の珪砂、赤玉土、セピオライトを用意し、100℃で乾燥させた後、水分調整して第 6 表に示す無機保水材を得た（試料番号 19～28）。

次に、市販の珪砂（三河珪石製：粒度 6 号）と、

珪砂に対して 2.5 重量% のノボラック系フェノール樹脂、珪砂に対して 1.5 重量% のヘキサメチレントラミンをそれぞれミックスマールに入れて混合し、次いで、該混合物に珪砂に対して 0.1 重量% のステアリン酸カルシウムを入れ、さらにこの投入直後に第 6 表に示す無機保水材を、4.2 体積% 添加し、混合して本実施例の脱煙珪型材を得た。なお、含水量が 10 重量% を超える試料番号 22、26、28 は、珪型材料の冷却時に固結し、これらを砕いて珪型材とした。

次に、この脱煙珪型材を用いて、第 1 実施例と同様にして珪型を作得した。

尚、これら珪型の成形性は良好であり、また、珪型の製造の加熱の際の発煙量の観察および発生臭の官能試験により行った。その結果を、第 7 表に示す。なお、表中の記号は、前記第 2 表と同様である。第 7 表より明らかな如く、本実施例にかかるものは、何れも発煙が全くみられず、また刺激臭・臭の発生も認められなかった。

第 6 表

試料番号	保水材の種類	含水能力 (wt%)	含水量 (wt%)
19	鹿沼土	27.7	0.3
20	鹿沼土	"	5.0
21	鹿沼土	"	10.0
22	鹿沼土	"	18.6
23	赤玉土	29.4	0.3
24	赤玉土	"	5.0
25	赤玉土	"	10.0
26	赤玉土	"	14.4
27	セピオライト	45.6	0.3
28	セピオライト	"	12.0

次に、型の強度試験を行った。その結果を、第7表に併せて示す。第7表より明らかのごとく、何れの保水材においても、添加時の含水量10重量%以下のものは、型強度も許容範囲内であった。

の発生状況、剥離度の程度は再生砂を用いないものと全くと変わらず良好で、型強度の低下の程度も略同じ値を示した。

第3実施例

珪砂とノボラック系フェノール樹脂と無機保水材を用い、第2実施例と同様に珪型材料を製造した後、該材料を用いて珪型を成形し、珪込みによる性能評価試験を行った。

まず、無機保水材として、粒径が149~500 μ mの鹿沼土、赤玉土、セピオライトを用え、含水量を5重量%に調整して第8表に示す無機保水材得た(試料番号29~42)。

次に、市販の珪砂(三河珪石御:粒度8号)と、珪砂に対して第8表に示す量のノボラック系フェノール樹脂、該樹脂に対して15重量%のヘキサメチレンテトラミンをそれぞれミックスマールに入れて混合し、次いで、該混合物に珪砂に対して0.1重量%のステアリン酸カルシウムを入れ、さらにこの投入直後に第8表に示す無機保水材を、同表に示す条件で添加し、10~15秒攪拌・流

第 7 表

試料番号	性能評価試験結果			
	発泡状況	剥離臭	型強度低下率	
本	19	◎	◎	17.5%
	20	◎	◎	17.6%
	21	◎	◎	18.0%
実	22	◎	◎	25.4%
	23	◎	◎	18.5%
	24	◎	◎	18.4%
例	25	◎	◎	18.5%
	26	◎	◎	23.4%
	27	◎	◎	19.8%
	28	◎	◎	30.8%

さらに、上記試料番号19~21、23~25について、珪造後の型材を回収し、珪砂の40%をこの再生砂に置き換え、それ以外は前記と同様にして脱離珪型材を作製し、これを用いて珪型を作製し、同様に評価試験を行った。その結果、珪型の製造時および珪込み時の何れにおいても、通

合して本実施例の脱離珪型材を得た。

第 8 表

試料番号	保水材の種類	含水能力 (wt%)	樹脂	保水材
			添加量 (wt%)	添加量 (vol%)
29	鹿沼土	27.7	2.1	1.5
30	鹿沼土	"	2.1	2.0
31	鹿沼土	"	2.1	4.2
32	鹿沼土	"	2.1	4.5
33	赤玉土	29.4	2.1	1.5
34	赤玉土	"	2.1	2.0
35	赤玉土	"	2.1	4.2
36	赤玉土	"	2.1	4.5
37	セピオライト	45.6	2.1	1.3
38	セピオライト	"	2.1	2.5
39	セピオライト	"	2.1	4.2
40	セピオライト	"	2.15	1.3
41	セピオライト	"	2.2	2.5
42	セピオライト	"	2.3	4.2

得られた鑄型の性能評価試験を、実施例1と同様に行ったところ、本実施例にかかるものは鑄型の製造の加熱の際、発煙が全くみられず、また刺激臭・異臭の発生も極めて弱かった。また、型の強度試験により行った。その結果を、第9表に併せて示す。本実施例にかかるものは、型強度の低下も少なかった。

また、上記試料番号29～42について、鑄造後の型材を回収して再生砂とし、鑄砂の40%をこの再生砂に置き換え、それ以外は前記と同様にして脱模鑄型材を作製し、これを用いて鑄型を作製し、同様に評価試験を行った。その結果、鑄型の製造時および鑄込み時の何れにおいても、煙の発生状況、刺激臭の程度は再生砂を用いないものとほとんど変わらず良好で、型強度の低下の程度も略同じ値を示した。

次に、試料番号31および39の脱模鑄型材を350kg、製作用のスピードマラーにより大量に作製し、予め250℃に加熱された自動車用エンジンブロック製造用鑄型を作製する自動焼成機様

(フロントカバー中子1.94kg、リヤカバー3.08kg、スラブ中子1.72kgを一度に焼成できるもの)に空気ブロー法により入れ、該型を250℃に1分間加熱・保持した後、自動的に成形型を開いて鑄型を取り出した。

尚、これら鑄型の成形性は良好であり、また、鑄型の製造の加熱の際の発煙量の観察および発生臭の官能試験により行った。その結果、第9表と同様に発煙が全くみられず、また刺激臭・異臭の発生も極めて弱かった。各製作ロット毎に強度試験用試料片を作製し型強度評価試験をした結果、強度低下率は20%以下であった。また、鑄造工程においても、型の破壊などの問題は発生しなかった。なお、鑄型の強度低下を補うために、樹脂添加量を3.2重量%にしても、同じ無機保水材の添加量で鑄型作製時に発煙は全く見られず、また刺激臭や異臭も極めて弱かった。

以下省略

第9表

試料番号	性能評価試験結果		
	発煙状況	刺激臭	型強度低下率
29	◎	◎	7.5%
30	◎	◎	14.5%
31	◎	◎	18.2%
32	◎	◎	18.0%
33	◎	◎	7.8%
34	◎	◎	15.7%
35	◎	◎	18.5%
36	◎	◎	19.0%
37	△	△	-3.0%
38	◎	◎	0.8%
39	◎	◎	14.6%
40	×	△	-2.1%
41	◎	◎	10.1%
42	◎	◎	5.7%

第4実施例

珪砂と珪砂に対して2重量%のフェノール樹脂と、硬化剤として該フェノール樹脂に対し15重量%のヘキサメチレンテトラミンと、潤滑剤として前記珪砂に対して0.1重量%のステアリン酸カルシウムと、無機保水材として含水珪酸ナグシウム質粘土鉱物を前記珪砂に対して4体積%添加して鑄型材料を作製した。なお、無機保水材の含水量は、3、5、11、21、33、42、47重量%とした。これより得られた鑄型材料を用いて、鑄型を作製し、得られた鑄型の型強度を測定し、型強度低下率を調べた。その結果を、第3図に示す。その結果、無機保水材の保有水量が5～42重量%の場合は、何れも煙の発生はなく型強度低下率は20%以下であった。それに対して、3重量%の場合は、煙が少量発生し型強度低下率も2.7%と高かった。また、47重量%の場合は、煙の発生はなかったものの、型強度低下率が4.0%と極めて高かった。

第5実施例

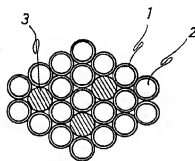
珪砂と炭珪砂に対し2.5重量%のフェノール樹脂と、硬化剤として該フェノール樹脂に対し1.5重量%のヘキサメチレンテトラミンと、潤滑剤として前記珪砂に対して0.1重量%のステアリン酸カルシウムと、水分を5重量%含有した無機保水材を前記珪砂に対して4体積%添加して鑄型材料を作製した。この際、保水材の添加時期を、珪砂内に混合(I)、フェノール樹脂投入後(II)、ヘキサメチレンテトラミン投入後(III)、ステアリン酸カルシウム投入後(IV)、冷却工程で投入(V)として、それぞれ鑄型材料を得た。得られた鑄型材料を用いて、鑄型を作製し、得られた鑄型の型強度を測定し、型強度低下率を調べた。その結果を、第4図に示す。その結果、保水材の投入時期がI〜III、すなわちステアリン酸カルシウム投入前においては、何れも型強度が3.4%以上低下した。これに対して、保水材の投入時期がIVのステアリン酸カルシウム投入後、およびVの冷却工程で投入した場合には、何れも型強度の低下率が2.0%以下であった。

下であった。

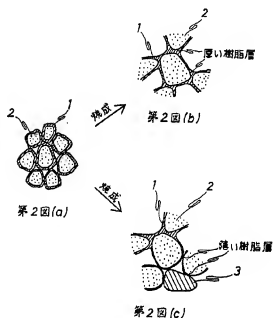
4. 図面の簡単な説明

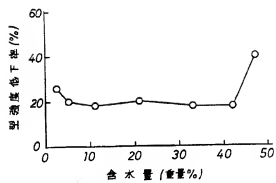
第1図は本発明にかかる脱層鑄型材の概念図、第2図は樹脂被覆珪物砂およびその焼成後の断面構造を模式的に示す概念図で、第2図(a)は樹脂被覆珪物砂の構造を模式的に示す断面図、第2図(b)は樹脂被覆珪物砂を焼成したものの構造を模式的に示す断面図、第2図(c)は樹脂被覆珪物砂に無機保水材を混合した脱層鑄型材を焼成したものの構造を模式的に示す断面図、第3図は第4実施例で得られた脱層鑄型材の無機保水材含水量と型強度低下率の関係を示す線図、第4図は第5実施例で得られた脱層鑄型材の保水材添加時期と型強度低下率の関係を示す線図である。

- 1 … 熱硬化性樹脂
- 2 … 珪物砂基材
- 3 … 保水材

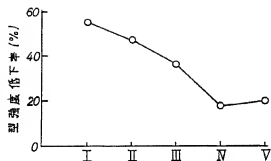


第1図





第3図



第4図

第1頁の続き

⑨発 明 者 平 野

春 好

愛知県刈谷市豊田町2丁目1番地 株式会社豊田自動織機
製作所内